



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 36766 호
Application Number PATENT-2001-0036766

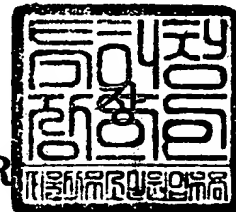
출원년월일 : 2001년 06월 26일
Date of Application JUN 26, 2001

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

2001 년 09 월 20 일

특 허 청

COMMISSIONER





919980001340



10111010000000000000

| 방식 심사 란 | 담 당 | 심 사 관 |
|---------------|-----|-------|
| | | |

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2001.06.26

【발명의 국문명칭】 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법

【발명의 영문명칭】 A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY
BATTERY AND A METHOD OF PREPARING THE SAME

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진

【대리인코드】 9-1998-000134-0

【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호

【대리인코드】 9-1998-000023-8

【포괄위임등록번호】 1999-065833-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 권호진

【성명의 영문표기】 KWEON,HO JIN

【주민등록번호】 640516-1047719

【우편번호】 330-160

【주소】 충청남도 천안시 신부동 동아태조아파트 101동 1102호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 서준원

【성명의 영문표기】 SUH, JUN WON

【주민등록번호】 691007-1011416

【우편번호】 330-090

【주소】 충청남도 천안시 쌍용동 주공아파트 201동 402호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정원일

【성명의 영문표기】 JUNG, WON IL

【주민등록번호】 700605-1057713

【우편번호】 330-754

【주소】 충청남도 천안시 두정동 극동늘푸른아파트 112동 2004호

【국적】 KR

【우선권주장】

【출원국명】 KR

【출원종류】 특허

【출원번호】 10-2000-0056245

【출원일자】 2000.09.25

【증명서류】 첨부

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김은진 (인)

대리인

김원호 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 26 면 26,000 원

【우선권주장료】 1 건 26,000 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 81,000 원

- 【첨부서류】 1.요약서· 명세서(도면)_1통
2.우선권증명서류 및 동 번역문_1통[특허청 기제출]

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 리튬 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 하나 이상 형성되는 금속 산화물 층을 포함한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

다중층, 금속산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법{A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD OF PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명의 실시예 4와 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 DSC(differential scanning calorimetry) 결과를 나타낸 그래프.
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 6과 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 DSC 결과를 나타낸 그래프.
- <3> 도 3a는 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 코인 전지의 저율 충방전 결과를 나타낸 그래프.
- <4> 도 3b는 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 코인 전지의 고율 충방전 결과를 나타낸 그래프.
- <5> 도 4는 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 코인 전지의 용량 특성을 나타낸 그래프.
- <6> 도 5는 실시예 13에 따라 제조된 코인 전지의 고율 충방전 결과를 나타낸 도 3b의 확대도
- <7> 도 6은 실시예 13 및 비교예 1의 코인 전지의 사이클릭 볼타모그램(CV)을 나타낸 도면.
- <8> 도 7은 실시예 17 및 비교예 1의 코인 전지의 0.1C, 및 1C에서의 충방전 곡

선을 나타낸 그래프

<9> 도 8은 실시예 12와 13 및 비교예 1의 양극 활물질의 DSC 분석결과를 도시한 그래프.

<10> 도 9는 실시예 19와 비교예 3의 코인 전지에 대한 사이클에 따른 용량 특성을 도시한 그래프.

<11> 도 10은 실시예 18과 비교예 2의 양극 활물질에 대한 DSC 측정 결과를 나타낸 도면.

<12> 도 11은 실시예 19와 비교예 3의 양극 활물질에 대한 DSC 측정 결과를 도시한 도면.

<13> 도 12는 실시예 18과 비교예 2의 양극 활물질에 대한 과충전 후 DSC 측정 결과를 도시한 도면.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14> **[산업상 이용 분야]**

<15> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

<16> **[종래 기술]**

<17> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양

극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<18> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그래파이트(BOC)를 제조하고 있다.

<19> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력적인 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.

<20> 이 중에서 양극 활물질로는 LiCoO_2 가 주로 사용되며, 최근 Sony에서 Al_2O_3 를

약 1 내지 5 중량% 도핑하여 Co의 일부를 Al로 치환한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 를 개발하였으며, A&TB에서는 SnO_2 를 도핑하여 Co의 일부를 Sn으로 치환한 LiCoO_2 를 개발하였다.

<21>

상술한 양극 및 음극 활물질로 구성된 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류할 수 있다. 리튬 이온 전지는 세퍼레이터로 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 필름을 사용하며, 전해질로는 리튬염이 용해된 카보네이트 계열의 유기 용매를 사용하는 전지를 말한다. 리튬 이온 폴리머 전지는 전해질로 다공성 SiO_2 등과 폴리비닐리덴 플루오라이드 계열의 폴리머 기재에 상기 유기 용매를 함침(impregnation)시킨 것을 사용하며, 이 전해질이 세퍼레이터의 역할도 하므로, 별도의 세퍼레이터를 사용할 필요는 없다. 또한, 리튬 폴리머 전지는 전해질로 순수한 리튬 이온 도전성을 갖는 SO_2 계열의 무기 물질 또는 유기 물질을 사용하는 전지를 말한다.

<22>

상기 구성의 리튬 이차 전지의 형태로는 원통형, 각형, 코인형 등이 있다. 원통형 전지는 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명하면, 양극, 음극과 세퍼레이터를 와인딩하여 젤리 롤 타입(jelly-roll type)의 극판군을 제조하고, 이 극판군을 원통형 전지 케이스에 넣은 후, 전해액을 주입한 전지를 말한다. 각형 전지는 상기 극판군을 각형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말하며, 코인형 전지는 상기 극판군을 코인형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말한다. 또한, 케이스의 재질에 따라 스틸 또는 Al 재질의 캔을 사용한 전지와 파우치(pouch) 전지로 구

별할 수 있다. 캔 전지는 상기 전지 케이스가 스틸 또는 Al의 얇은 판으로 제조된 것으로 말하며, 파우치 전지는 비닐 백과 같은 다층 구조로 이루어진 1mm 이내 두께의 유연한 재질에 상기 극판군을 넣어 제조된 전지로서, 전지의 두께가 캔 전지에 비해 얇고, 유연한 구조를 갖는 전지를 말한다.

<23> 이러한 리튬 이차 전지는 최근 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라 점점 고용량, 장수명 등의 전기 화학적 특성이 우수한 전지를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<24> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 열적 안정성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

<25> 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

<26> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 하나 이상 형성되는 금속 산화물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

<27> 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 코팅되는 금속 산화물 층에 포함될 수 있는 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<28> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면에 형성되는 상기 금속 산화

물 층은 하나 이상의 금속을 포함할 수도 있다. 또한 상기 금속 산화물 층은 서로 다른 금속을 포함하는 2개 이상의 다중 층으로 형성될 수도 있다.

<29> 본 발명은 또한 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 용액 또는 수용액으로 리튬 화합물을 코팅하고; 상기 코팅된 화합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

<30> 상기 코팅 및 열처리 공정에서 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 용액 또는 수용액으로 상기 리튬 화합물을 순차적으로 2회 이상 코팅, 열처리하여 다중 층을 형성할 수도 있다.

<31> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<32> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 화합물을 포함하는 코어와 이 코어 위에 하나 이상 형성된 금속 산화물 층으로 구성된다. 상기 금속 산화물 층은 금속을 하나 이상 포함하는 단일 층일 수도 있고, 금속을 하나 또는 둘 이상 포함하는 다중 층일 수도 있다.

<33> 본 발명의 양극 활물질의 코어를 이루는 리튬 화합물로는 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것이 바람직하다. 이들 화합물중 리튬-코발트 칼코게나이드, 리튬-망간 칼코게나이드, 리튬-니켈 칼코게나이드, 또는 리튬-니켈-망간 칼코게나이드 화합물이 본 발명에 더 바람직하게 사용될 수 있다.

<34> [화학식 1]

- <35> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$
- <36> [화학식 2]
- <37> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$
- <38> [화학식 3]
- <39> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$
- <40> [화학식 4]
- <41> $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$
- <42> [화학식 5]
- <43> $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}''_y\text{A}_2$
- <44> [화학식 6]
- <45> $\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$
- <46> [화학식 7]
- <47> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$
- <48> [화학식 8]
- <49> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{A}_a$
- <50> [화학식 9]
- <51> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

<52> [화학식 10]

<53> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{A}_a$

<54> [화학식 11]

<55> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

<56> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<57> 상기 리튬 화합물의 표면에 형성되는 하나 이상의 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ga, Ge, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물인 것이 바람직하다.

<58> 상기 하나 이상의 금속 산화물 층내의 금속의 함량은 양극 활물질에 대하여 2×10^{-5} 내지 1 중량%인 것이 바람직하고, 0.001 내지 1 중량%인 것이 더 바람직하다.

<59> 본 발명의 양극 활물질은 충방전시 4.0V 내지 4.3V의 전압 범위에서 상전이

가 일어나는 것을 특징으로 한다. 또한 본 발명의 양극 활물질은 발열 온도가 230℃ 이상으로 높고 발열량이 작아 열적 안정성이 우수하다.

<60> 본 발명에서는 리튬 화합물의 코팅 용액으로 금속을 포함하는 유기 용액 또는 금속 수용액을 사용한다.

<61> 상기 코팅 용액 제조시 사용되는 금속으로는 유기 용매 또는 물에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 또는 Zr이 있다.

<62> 상기 금속 유기 용액은 금속, 금속 알콕사이드, 금속염, 금속산화물 등을 유기 용매에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 상기 금속 수용액은 금속염 또는 금속산화물을 물에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 유기 용매 또는 물에 용해되는 적당한 금속의 형태는 이 분야의 통상의 지식에 의하여 선택될 수 있다. 예를 들어 보론을 포함하는 코팅 용액은 $\text{HB}(\text{OH})_2$, B_2O_3 , H_3BO_3 등을 유기 용매 또는 물에 용해시켜 제조할 수 있다.

<63> 상기 코팅 용액중 금속 유기 용액 제조시 사용가능한 유기 용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤 등이 있다.

<64> 상기 금속 유기 용액중 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 이소프로폭사이드와 같은 금속 알콕사이드를 알코올에 용해시켜 제조한 금속 알콕사이드 용액이 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 금속 알콕사이드 용액의 예

로, Si 알콕사이드 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethylorthosilicate) 용액 또는 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸오르토실리케이트 용액이 있다.

<65> 상기 코팅 용액중 금속 수용액 제조시 사용될 수 있는 금속염 또는 금속 산화물의 대표적인 예로는 암모늄 바나데이트($\text{NH}_4(\text{VO}_3)$)와 같은 바나듐산염, 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 등이 있다.

<66> 금속 유기 용액 또는 금속 수용액 제조시 첨가되는 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속산화물의 양은 유기 용액 또는 수용액에 대하여 0.1 내지 50 중량%이며, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속산화물의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 리튬 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염, 또는 금속산화물의 농도가 50 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<67> 이와 같이 제조된 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 리튬 화합물을 코팅(encapsulation)한다.

<68> 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(chemical Vapor Deposition)법, 침적법(impregnation)인 딥 코팅(dip coating)법 등 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법인 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

<69>

상기 코팅 공정은 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 용액 또는 수용액을 사용하여 실시하여 하나의 코팅층에 하나 이상의 금속이 포함되도록 할 수 있다. 또한 하나 이상의 금속을 포함하는 제1 유기 용액 또는 제1 수용액으로 1차 코팅한 후 열처리하고, 하나 이상의 금속을 포함하는 제2 유기 용액 또는 제2 수용액으로 2차 코팅한 후 열처리하여 2중층을 형성할 수도 있다. 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 용액 또는 수용액으로 순차적으로 3회 이상 코팅 및 열처리하여 금속 산화물 코팅층이 3개 이상이 되도록 할 수도 있다.

<70>

금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 하나 이상 혼합하여 코팅 공정을 실시할 경우에는 사용하는 용액들을 동일 부피로 혼합하는 것이 바람직하다.

<71>

코팅 공정 횟수에 상관없이, 코팅을 실시한 이후에는 열처리 공정을 실시하며, 이 열처리 공정은 200 내지 800℃에서 1 내지 20시간 동안 실시한다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기를 흘리는(flowing) 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 열처리 온도가 200℃보다 낮으면 코팅된 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해받을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 800℃보다 높으면 리튬의 증발 및 표면에 형성된 금속 산화물 층의 결정도가 높아져 Li^+ 의 이동에 문제가 있다. 아울러, 열처리 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우에도 리튬의 증발 및 표면에 형성된 금속 산화물 층의 결정도가 높아져 Li^+ 의 이동에 문제가 있다.

<72> 상기 열처리 공정으로 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 금속 산화물로 변환된다. 따라서, 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 혼합하여 1회 코팅을 실시한 경우에는, 표면에 AB 산화물(A와 B는 각각 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되며, 서로 동일하지 않음) 단일층이 형성되며, 2회 이상 코팅 공정을 실시한 경우에는, 표면에 A 산화물 층과 이 층 위에 형성된 B 산화물 층 등의 다중 층이 형성된다.

<73> 상기 공정으로 표면에 형성된, 금속 산화물 층의 두께는 1~100nm인 것이 바람직하며, 1~50nm인 것이 더 바람직하다. 표면에 형성된 금속 산화물 층의 두께가 1nm 미만이면, 금속 산화물로 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 두께가 100nm를 초과하면, 코팅층의 두께가 너무 두꺼워 바람직하지 않다.

<74> 열처리를 실시한 후, 얻어진 생성물을 로 내에서 약 200 내지 500℃로 냉각한 후, 대기 중으로 급속히 꺼내는, 즉 상온으로 급냉(quenching) 공정을 실시할 수도 있고, 로 내에서 100℃ 미만으로 냉각시켜 대기 중으로 꺼내는 서냉 공정을 실시할 수도 있다. 급냉 공정을 실시할 경우 급냉 속도는 0.5℃/min 이상인 것이 바람직하다.

<75> 본 발명에서 사용한 리튬 화합물은 상업적으로 유통되는 화합물을 사용할 수도 있고, 또는 합성된 리튬 화합물을 사용할 수도 있으며, 이들 리튬 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<76> 상기 리튬 화합물을 합성방법은 다음과 같다. 우선 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지

용 양극 활물질을 제조하는 데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 하이드록사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수도 있다. 이 불소염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 상기 황염으로는 망간 설��파이드, 리튬 설��파이드 등을 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<77> 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시할 수도 있다.

<78> 얻어진 혼합물을 약 400~600℃ 온도에서 열처리하여 준결정성(semi crystalline) 상태의 리튬 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃

보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 상기 1차 열처리 온도가 400℃보다 낮으면, 리튬 염과 금속염의 반응이 충분하지 않다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 양극 활물질 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

<79> 얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700~900℃ 온도로 약 10~15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉하는 조건하에서 1~5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

<80> 이어서, 제조된 리튬 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시킬 수도 있다.

<81> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<82> (비교예 1)

<83> 평균 입경이 10 μ m인 LiCoO₂ 분말과 슈퍼 P 카본 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 94 : 3 : 3의 질량비로 측정 후 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여서 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al-포일 위에 캐스팅하고 건

조한 후 프레싱하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다.

<84> 제조된 양극 극판과 대극으로 리튬 금속을 사용하여 Ar-제거된(purged) 글로브 박스에서 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(1 : 1 부피비)의 표준 전해액을 사용하였다.

<85> (비교예 2)

<86> 양극 활물질로 LiCoO₂ 대신 Li_{1.03}Ni_{0.69}Mn_{0.19}Co_{0.1}Al_{0.07}Mg_{0.07}O₂(평균 입경: 10 μ m)를 사용한 것을 제외하고 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<87> (비교예 3)

<88> 양극 활물질로 LiCoO₂ 대신 LiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂(평균 입경: 10 μ m)를 사용한 것을 제외하고 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<89> (비교예 4)

<90> 양극 활물질로 LiCoO₂ 대신 LiMn₂O₄(평균 입경: 20 μ m)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<91> (실시예 1)

<92> Al-이소프로폭사이드 분말을 에탄올에 첨가하여 5 중량%의 Al-이소프로폭사

이드 용액을 제조하였다.

<93> 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 인 LiCoO_2 분말 100g을 상기 Al-이소프로폭사이드 용액에 첨가하고, 교반기로 약 10분간 저어 주어 상기 Al-이소프로폭사이드 용액이 LiCoO_2 분말의 표면에 골고루 코팅될 수 있게 하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 약 30분간 방치하여 슬러리와 Al-이소프로폭사이드 용액을 분리한 후, Al-이소프로폭사이드 용액을 제거하여, 슬러리만을 열처리용 로에 넣었다.

<94> 로에서 $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 건조 공기를 흘리면서 300°C 에서 10시간 열처리한 후, 로 내에서 냉각시켰다. 로 온도가 약 200°C 가 되면 열처리용 로를 공기 중으로 꺼내어 급냉 시킨 후 공기 중에 방치하여 온도가 상온이 되면 분말을 분쇄한 후 분급하여 최종적으로 양극 활물질 분말 제조를 완료하였다. 이렇게 제조한 양극 활물질 분말을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<95> (실시예 2)

<96> 열처리 온도를 300°C 에서 500°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<97> (실시예 3)

<98> 열처리 온도를 300°C 에서 700°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<99> (실시예 4)

<100>

실시예 1에서 1차 열처리하여 제조한 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/셸 타입의 LiCoO_2 분말을 충분한 테트라에틸오르토실리케이트 용액(Aldrich사)에 침지한 후 교반하여 2차 코팅을 하였다. 2차 코팅된 LiCoO_2 분말을 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 용액과 슬러리로 분리한 후, 슬러리만을 300°C 에서 10시간 열처리하여 알루미늄 산화물이 1차 코팅된 분말에 2차 실리콘 산화물이 코팅된 다중 층 LiCoO_2 분말을 합성하였다.

<101>

제조된 다중 층 LiCoO_2 분말을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<102>

(실시예 5)

<103>

실시예 2의 방법으로 제조된 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/셸 타입의 LoCoO_2 분말을 사용하고 열처리 온도를 300°C 에서 700°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<104>

(실시예 6)

<105>

실시예 3의 방법으로 제조된 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/셸 타입의 LiCoO_2 를 사용하고, 열처리 온도를 300°C 에서 500°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<106>

(실시예 7)

<107> Al-이소프로폭사이드 용액 대신에, Al-이소프로폭사이드 용액과 테트라에틸 오르토실리케이트 용액의 혼합 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<108> (실시예 8)

<109> Al-이소프로폭사이드 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 물에 첨가하여 제조한 5 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<110> (실시예 9)

<111> Al-이소프로폭사이드 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 물에 첨가하여 제조한 5 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용하고, 열처리 온도를 300°C 에서 500°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<112> (실시예 10)

<113> Al-이소프로폭사이드 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 물에 첨가하여 제조한 5 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용하고, 열처리 온도를 300°C 에서 700°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<114> 상기 실시예 1~10 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지를 4.3V까지 0.1C-속도의 전류로 충전하였다. 충전이 완료된 전지를 글로브 박스에서 해체

한 후, 극판에서 활물질만 10mg을 채취하여 시료로 사용하였다. 이 시료를 이용하여 3℃/분의 속도로 공기 분위기 하에서 25 내지 300℃까지 퍼킨헬머사(Perkin Helmer Co.)사 제품을 이용하여 DSC(differential scanning calorimetry) 스캔하여 양극 활물질의 열적 안정성을 측정하였다.

<115> DSC 분석은 충전된 양극 활물질의 열적 안정성을 확인하기 위해 실시한 것이다. 일반적으로 리튬 이차 전지의 안전성(safety)은 여러 가지 메카니즘에 의하여 진행되는데, 특히 충전 상태에서 못으로 관통시키는 실험이 가장 중요한 안전성 실험 중의 하나로 알려져 있다. 이때 충전된 전지의 안전성에 영향을 미치는 인자로서 여러 가지가 있는데, 특히 충전된 양극과 이 극판에 함침되어 있는 전해액의 반응에 의한 발열 반응이 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 이러한 현상을 비교 판단하는 방법으로 코인 전지를 제조한 후, 일정 전위로 충전시켜 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 상태로 만든 후 이 충전 상태의 물질에 대한 DSC 측정을 통하여 나타나는 발열 온도와 발열량 및 발열 커브의 결과를 바탕으로 안전성 여부를 판단할 수 있다.

<116> 이를, LiCoO_2 를 예를 들어 설명하면, LiCoO_2 는 충전 상태에서 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 구조를 가지게 된다. 이러한 구조를 가지는 활물질은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 금속 즉, 코발트와 결합되어 있는 산소가 금속으로부터 유리된다. 유리된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 전지가 폭발할 수 있는 기회를 제공할 가능성이 높다. 그러므로 산소 분해 온도와 이때의 발열량은 전지의 안정성을 나타내는 중요한 인자라 할 수 있다.

<117> 도 1은 실시예 4와 비교예 1의 DSC 측정 결과이며, 도 2는 실시예 6과 비교예 1의 DSC 측정 결과이다. 도 1에서 보듯이, 실시예 4는 발열 온도가 약 214℃인 것에 반해, 비교예 1은 발열 온도가 약 209℃로, 실시예 4의 양극 활물질이 비교예 1보다 높은 발열 온도를 갖고, 완만한 발열 커브를 가지므로 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다. 이때, 실시예 4와 비교예 1의 양극 활물질에 함침된 전해액량은 모두 0.006g이었고, 충전량은 161mAh/g이었다.

<118> 또한, 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 6의 발열 온도는 234℃인데 반하여, 비교예 1은 225℃으로 실시예 6이 비교예 1보다 높은 발열 온도를 나타내므로 열적 안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

<119> (실시예 11)

<120> 10 중량%의 B₂O₃ 분말을 90 중량%의 에탄올에 용해시켜 제조한 10 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<121> (실시예 12)

<122> 10 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액을 사용하고, 코팅 후 열처리 온도를 500℃로 한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<123> (실시예 13)

<124> 10 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액을 사용하고 코팅 후 열처리

온도를 700℃로 한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<125> (실시예 14)

<126> 10 중량%의 B_2O_3 분말을 90 중량%의 에탄올에 용해시켜 보론 에톡사이드 용액을 제조하였다. 평균 입경이 $10\mu m$ 인 $LiCoO_2$ 분말을 상기 보론 에톡사이드 용액을 이용하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 코팅공정을 실시하여 보론 산화물이 코팅된 $LiCoO_2$ 분말을 제조하였다.

<127> 보론 산화물이 1차 코팅된 $LiCoO_2$ 분말을 1 중량%의 Al-이소프로폭사이드 용액을 이용하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 알루미늄 산화물이 표면에 2차 코팅된 코어/셸 타입의 다중 층 $LiCoO_2$ 분말을 합성하였다.

<128> 제조된 다중 층 $LiCoO_2$ 분말을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<129> (실시예 15)

<130> 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액으로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<131> (실시예 16)

<132> 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액으로 사용하고, 코팅 후 열처리 온도를 500℃로 한 것을 제외하고 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 코인 타입의

반쪽 전지를 제조하였다.

<133> (실시예 17)

<134> 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액을 코팅 용액으로 사용하고, 코팅 후 열처리 온도를 700℃로 한 것을 제외하고 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<135> 실시예 13의 코인 타입의 반쪽 전지를 이용하여, 0.5C 충방전 속도로 4.3V~2.75V의 범위에서 충방전을 실시한 후, 그 결과를 도 3a에 나타내었다. 비교를 위하여 종래의 표면처리하지 않은 LiCoO_2 를 포함하는 비교예 1의 코인 타입 반쪽 전지의 충방전 결과도 함께 도시하였다. 도 3a에서 보는 바와 같이, 실시예 13의 반쪽 전지가 비교예 1의 전지에 비하여 방전 전위와 용량 특성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 1C 충방전 속도로 4.3V~2.75V의 범위에서 충방전을 실시한 후, 그 결과를 도 3b에 나타내었다. 도 3b에서 보는 바와 같이, 1C의 고율 충방전에서도 실시예 10의 활물질을 이용한 전지가 비교예 1에 비하여 방전 전위와 용량 특성이 우수하였다. 도 3a와 도 3b에 도시된 전지의 방전용량을 도 4에 함께 도시하였다. 실시예 13의 전지가 비교예 1에 비하여 사이클에 따른 용량 특성도 우수함을 알 수 있다.

<136> 도 3b의 실시예 13에 따른 전지의 충방전 곡선을 보면 4.0V 내지 4.3V사이에서 충방전 곡선이 약간 변형되는 것이 관찰되었다. 이를 좀더 명확하게 보이기 위하여 도 3b의 충방전 곡선중 실시예 10의 활물질을 포함하는 전지의 충방전 곡선의

확대도를 도 5에 나타내었다. 충방전 곡선의 변형은 양극 활물질의 상전이에 의한 결과인 것으로 추측된다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 실시예 13의 양극 활물질을 포함하는 반쪽 전지에 대하여 사이클릭 볼타메트리 분석을 실시하였다. 5.0V 내지 2.5V의 범위에서 0.5mV/sec의 속도로 스캔하여 얻은 사이클릭 볼타모그램을 도 6에 나타내었다. 비교를 위하여 종래의 표면처리하지 않은 LiCoO_2 를 적용한 비교예 1의 반쪽 전지에 대하여도 동일한 조건하에서 사이클릭 볼타모그램을 얻어 도 6에 함께 도시하였다. 도 6에서 보는 바와 같이 LiCoO_2 를 포함하는 전지는 충전과 방전시 모두 하나의 피크만이 관찰되는 반면 실시예 10의 활물질을 포함하는 전지는 충전과 방전시 모두 2개의 피크가 관찰되었다. 이로써 본 발명의 실시예 13에 따라 제조된 활물질은 충방전시 구조변화가 일어남을 확인할 수 있다.

<137>

실시예 17에 따라 제조된 코인 전지에 대하여 4.3 내지 2.75V의 전압범위에서의 0.1C와 1C 충방전 결과를 도 7에 도시하였다. 도 7에서도 4.0V 내지 4.3V사이에서 충방전 곡선이 약간 변형되는 것이 관찰되었다. 실시예 17에 따라 제조된 양극 활물질도 상기 전압영역에서 상전이가 일어났음을 예측할 수 있다.

<138>

실시예 1~10의 코인 전지와 동일한 방법으로, 실시예 11~17의 코인 전지를 4.3V로 충전한 다음 글로브 박스에서 해체하여 극판을 분리하였다. 분리된 극판에서 Al-포일 위에 도포되어 있던 활물질만을 약 10mg 정도 채취하여 910 DSC(TA Instrument사 제품)를 이용하여 DSC 분석을 실시하였다. DSC 분석은 공기 분위기 하에서 25~300℃의 온도범위에서 3℃/min의 승온 속도로 스캐닝하여 실시하였다.

이중 실시예 12와 13의 측정 결과를 도 8에 도시하였다.

<139>

이러한 결과는 LiCoO_2 분말이 하나 이상의 금속 알콕사이드로 표면 처리되고 열처리됨으로써 하나 이상의 금속 산화물이 LiCoO_2 의 표면에 형성되어 LiCoO_2 의 결정 구조가 안정화된 것으로 해석할 수 있다. 즉, LiCoO_2 의 표면 결정 구조가 안정화 되어 코발트와 산소의 결합이 안정해지는 것으로 추측된다. 또한, LiCoO_2 의 표면에 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 와 같은 금속 산화물 층을 형성시킴으로써 양극 활물질과 전해액과의 반응성이 억제되어 전해액의 산화 등이 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

<140>

비교예 1, 및 실시예 15~17에서의 양극 활물질을 포함하는 2000mAh 원통형 전지 20개에 대하여 연소, 열노출, 과충전 시험을 하였다. 연소시험은 버너로 전지를 가열하여 전지의 파열률을 계산하였고, 열노출 시험은 150°C 에서 전지를 열노출시킬 경우 전지가 파열되는 시간을 측정하였고, 과충전 시험은 전지를 1C로 과충전할 경우 누액률을 조사하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

<141>

【표 1】

| | 비교예 1 | 실시예 15 | 실시예 16 | 실시예 17 |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 연소시 파열률 | 90% | 0% | 0% | 0% |
| 열노출시 전지의 파열시간(평균) | 11분 | 12분 | 15분 | 20분 |
| 1C 과충전 누액률 | 100% | 30% | 10% | 0% |

<142>

(실시예 18)

<143>

리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)

를 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액으로 코팅한 후 700℃에서 열처리한 것을 제외하고 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<144> (실시예 19)

<145> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)를 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액으로 코팅한 후 700℃에서 열처리한 것을 제외하고 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<146> (실시예 20)

<147> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)를 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액으로 코팅한 후 700℃에서 열처리한 것을 제외하고 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<148> (실시예 21)

<149> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)를 1 중량%의 보론 에톡사이드 용액으로 코팅한 후 700℃에서 열처리한 것을 제외하고 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<150> (실시예 22)

<151> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<152> (실시예 23)

<153> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<154> (실시예 24)

<155> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (평균 입경: $10\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 17과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<156> (실시예 25)

<157> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 LiMn_2O_4 (평균 입경: $20\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<158> (실시예 26)

<159> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 LiMn_2O_4 (평균 입경: $20\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 16과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<160> (실시예 27)

<161> 리튬 화합물로 LiCoO_2 대신 LiMn_2O_4 (평균 입경: $20\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 17과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<162> 실시예 18~27 및 비교예 2~4의 방법으로 제조된 전지에 대하여 연속적으로 0.1C(1사이클), 0.2C(3사이클), 0.5C(10사이클) 및 1C(6사이클) 순서로 C rate를

변화시키면서 4.3V~2.75V의 전압범위에서 충방전을 실시하여 방전용
다. 이중 실시예 19와 비교예 3의 전지에 대한 사이클에 따른 용량 특성을
도시하였다. 도 9에서 보는 바와 같이 실시예 19의 전지가 비교예 3에 비하여
수한 사이클 용량 특성과 높은 방전전위를 보였다.

<163> 상기 실시예 18과 19의 코인 전지를 4.3V까지 충전한 다음 글로브 박스에서
해체한 후, 극판에서 활물질만 10mg을 채취하여 시료로 사용하였다. 이 시료에 대
하여 910 DSC(TA Instrument사 제품)를 이용하여 3℃/분의 속도로 공기 분위기 하
에서 25 내지 300℃까지 DSC 스캔하여 열적 안정성을 측정하였다. 표면처리하지
않은 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 를 사용한 비교예 2와 표면처리하지 않은
 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 를 사용한 비교예 3의 코인전지에 대해서도 DSC 스캔을 실시하였
다. 실시예 18과 비교예 2의 DSC 측정 결과는 도 10에 나타나 있다. 실시예 19와
비교예 3의 DSC 측정 결과는 도 11에 도시되어 있다.

<164> 상기 실시예 18 및 비교예 2의 코인 전지를 4.45V까지 과충전한 다음 글로브
박스에서 해체한 후, 극판에서 활물질만 10mg을 채취하여 시료로 사용하였다. 이
시료를 이용하여 3℃/분의 속도로 공기 분위기 하에서 25 내지 300℃까지 DSC 스캔
하였다. 과충전 후 실시예 18과 비교예 2의 DSC 측정 결과는 도 12에 도시되어 있
다.

<165> 도 10에 도시된 바와 같이, 비교예 2의 발열피크는 약 220℃에서 크게 나타
났으나 실시예 18의 발열 커브는 거의 수평에 가까운 것으로 발열피크를 보이지 않

았다. 이것은 비교예 2의 양극 활물질보다 실시예 18의 양극 활물질이 발열량이 훨씬 감소된 것을 나타내는 것이며, 이로부터 본 발명에 따른 양극 활물질의 열적 안정성이 훨씬 우수함을 알 수 있다. 이러한 결과는 실시예 19와 비교예 3의 DSC 측정결과를 도시한 도 11에서도 확인할 수 있다. 또한 과충전 후 DSC 측정 결과인 도 12로부터 실시예 18과 비교예 2의 발열 피크의 면적의 격차가 더 심해짐을 알 수 있다. 나머지 실시예에 따라 제조된 전지에 사용된 양극 활물질도 우수한 열적 안정성을 가지는 것으로 나타났다.

【발명의 효과】

<166> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 금속 산화물 층이 하나 이상 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 산화물 층이 표면에 형성되어 있음에 따라 열적 안정성이 대폭 향상되고 전지 시스템에서의 안전성 향상에 큰 영향을 미치는 효과를 얻을 수 있다.

【특허청구범위】

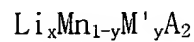
【청구항 1】

리튬 화합물을 포함하는 코어; 및
상기 코어 위에 형성되는 하나 이상의 금속 산화물 층
을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

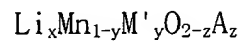
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 리튬 화합물이 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군
에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

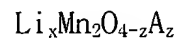
[화학식 1]



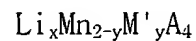
[화학식 2]



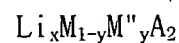
[화학식 3]



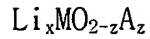
[화학식 4]



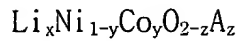
[화학식 5]



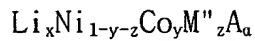
[화학식 6]



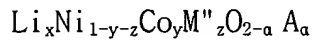
[화학식 7]



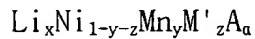
[화학식 8]



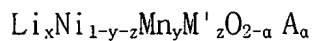
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm,

Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속의 함량은 양극 활물질에 대하여 2×10^{-5} 내지 1 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속의 함량은 양극 활물질에 대하여 0.001 내지 1 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 층이 둘 이상의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 7】

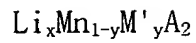
리튬 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 차례로 형성되는 2개 이상의 금속 산화물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

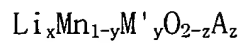
【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 리튬 화합물이 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

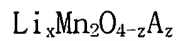
[화학식 1]



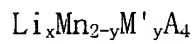
[화학식 2]



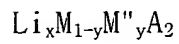
[화학식 3]



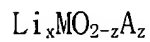
[화학식 4]



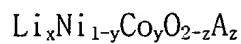
[화학식 5]



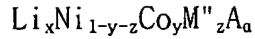
[화학식 6]



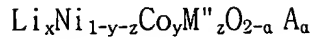
[화학식 7]



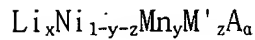
[화학식 8]



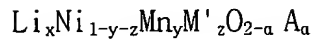
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속의 함량은 양극 활물질에 대하여 2×10^{-5} 내지 1 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속의 함량은 양극 활물질에 대하여 0.001 내지 1 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 11】

제7항에 있어서, 상기 금속 산화물 층내의 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 12】

제7항에 있어서, 상기 금속 산화물 층이 둘 이상의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 13】

금속 유기용액 또는 금속 수용액을 사용하여 리튬 화합물을 코팅하는 단계;
및

상기 코팅된 화합물을 열처리하는 단계

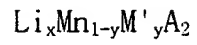
를 포함하고,

상기 코팅 및 열처리 공정을 1회 이상 실시하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

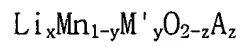
【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 리튬 화합물이 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

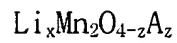
[화학식 1]



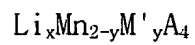
[화학식 2]



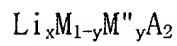
[화학식 3]



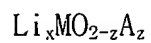
[화학식 4]



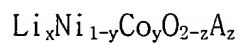
[화학식 5]



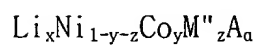
[화학식 6]



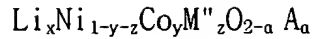
[화학식 7]



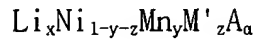
[화학식 8]



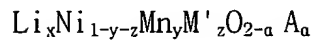
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

【청구항 15】

제13항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액내의 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속 산화물의 농도는 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액내의 금속, 금속 알

복사이드, 금속염 또는 금속 산화물의 농도는 1 내지 20 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 17】

제13항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 18】

제13항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 둘 이상의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 19】

제13항에 있어서, 상기 열처리 공정은 200 내지 800℃에서 1 내지 20시간 동안 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 20】

제13항에 있어서, 상기 열처리 공정은 건조 공기를 흘리는 분위기에서 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 21】

제13항에 있어서, 상기 제조방법이 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 상기 리튬 화합물을 1차 코팅하는 단계;

1차 코팅된 리튬 화합물을 1차 열처리하여, 리튬 화합물의 표면에 제 1 금속 산화물 층을 형성하는 단계;

상기 제 1 금속 산화물 층이 형성된 리튬 화합물을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 2차 코팅하는 단계; 및

상기 2차 코팅된 리튬 화합물을 2차 열처리하는 단계

를 포함하는,

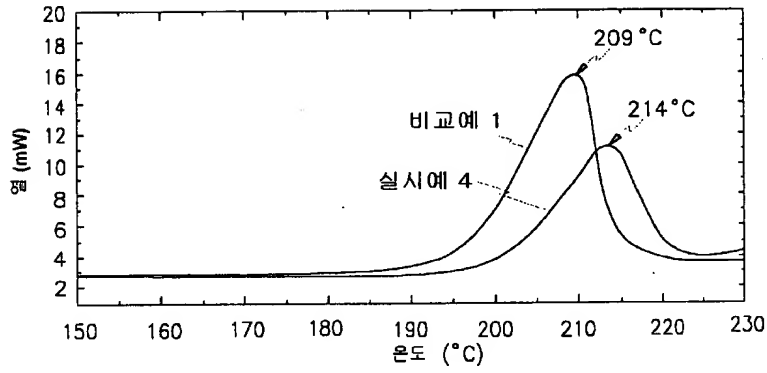
상기 제1 금속 산화물 층 위에 제2 금속 산화물 층을 형성하는 공정으로 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 22】

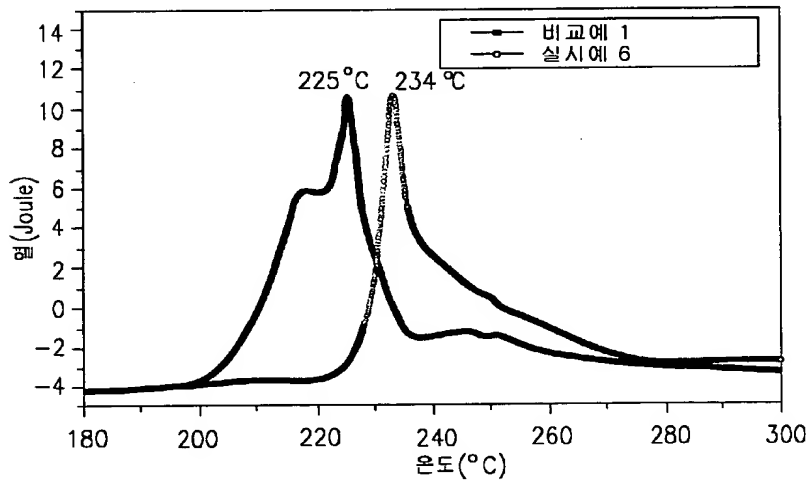
제13항에 있어서, 상기 제조방법은 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 공정 및 열처리하는 공정을 3회 이상 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

【도면】

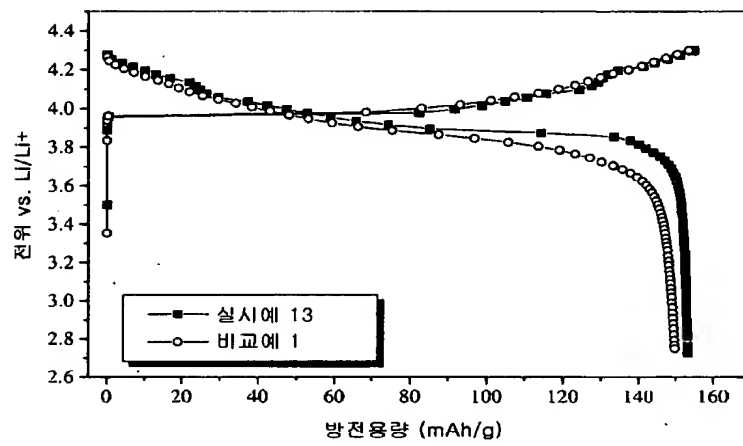
【도 1】



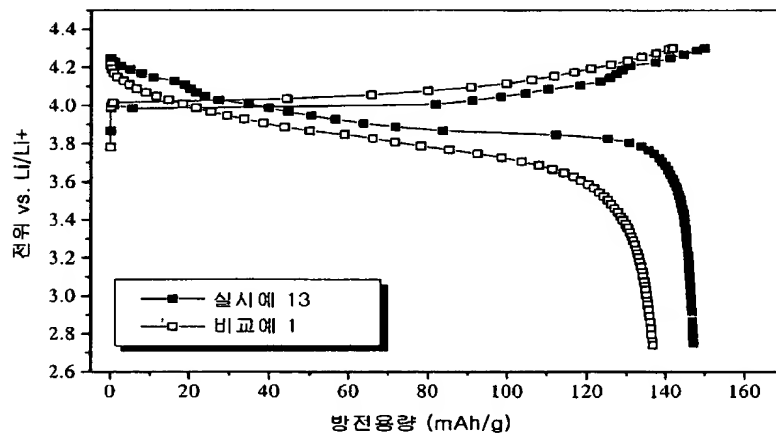
【도 2】



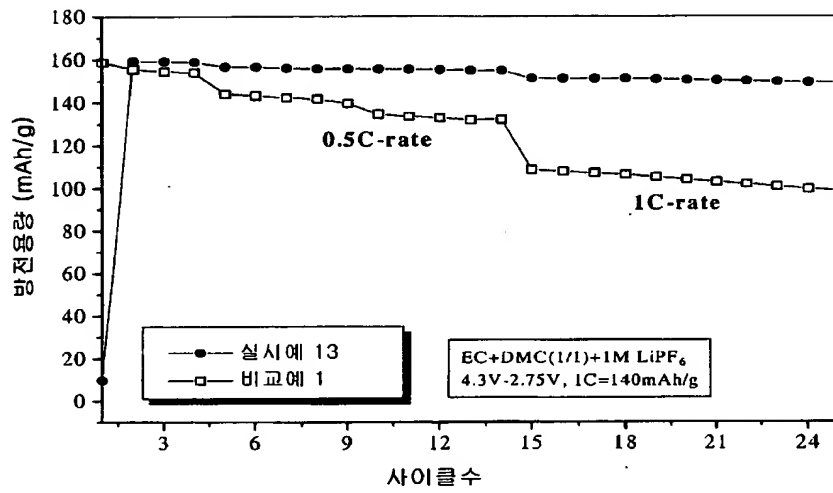
【도 3a】



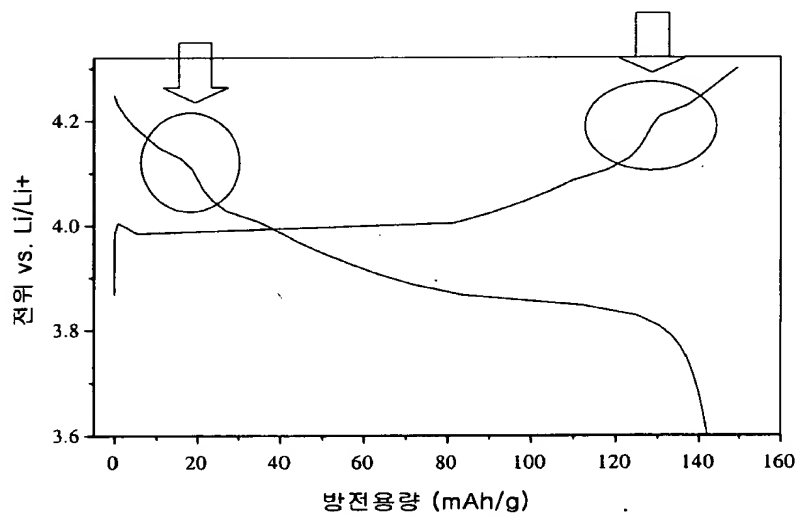
【도 3b】



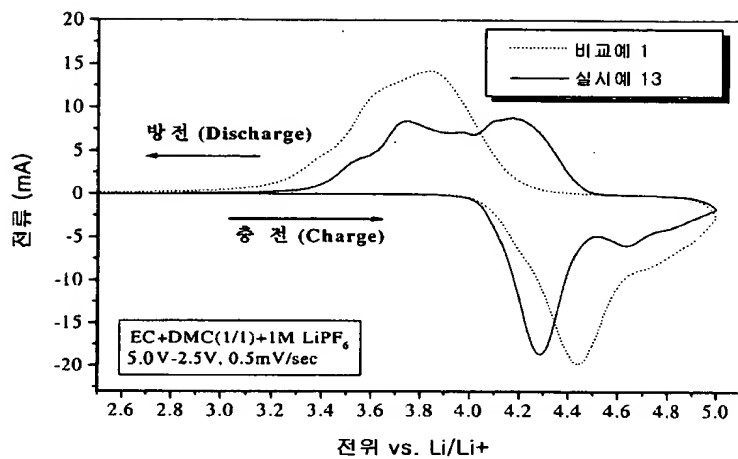
【도 4】



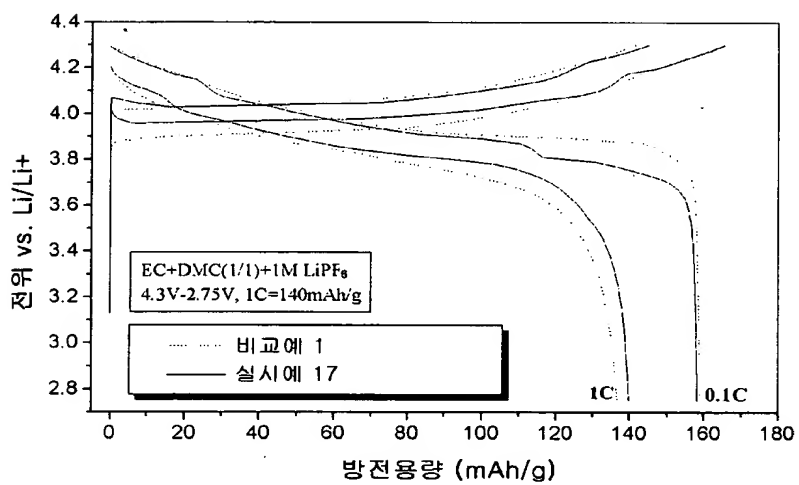
【도 5】



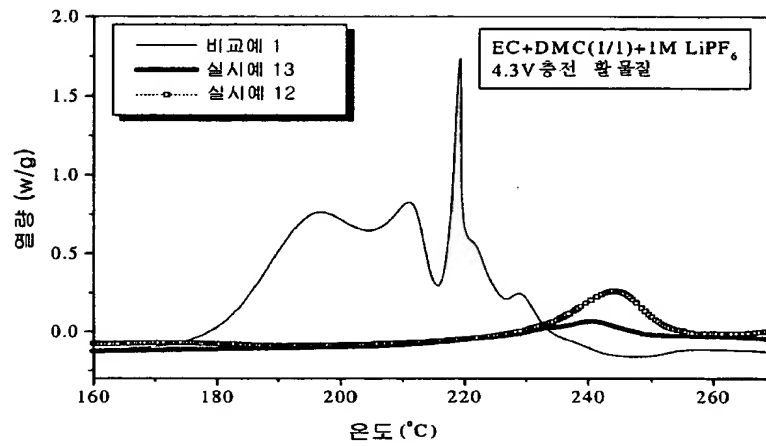
【도 6】



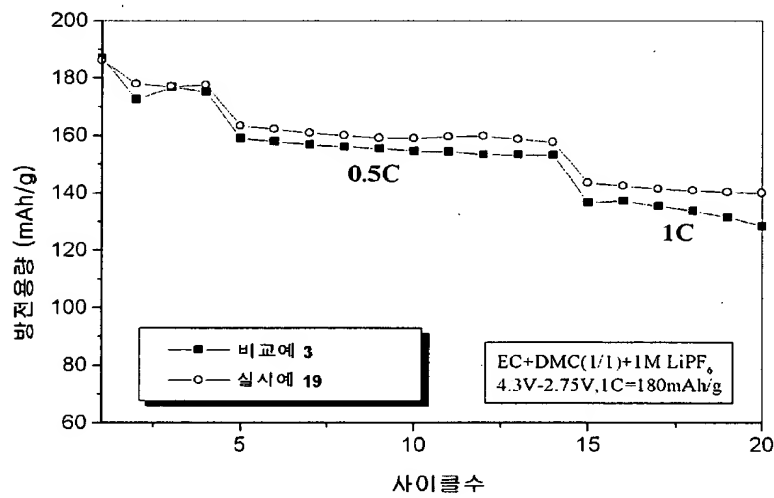
【도 7】



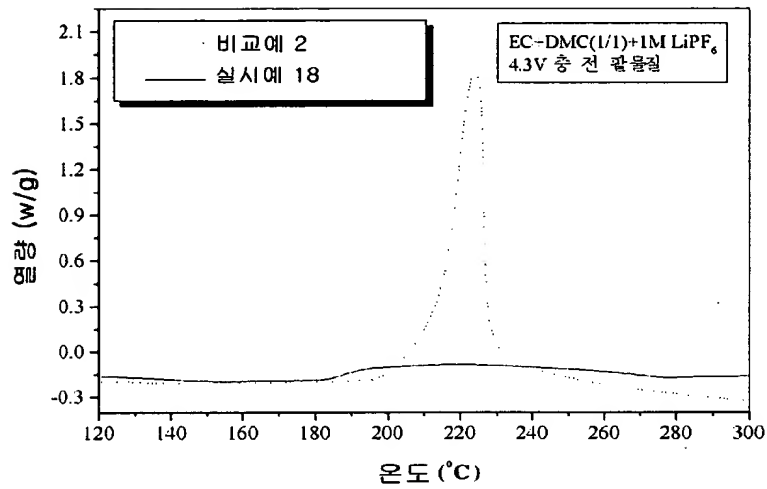
【도 8】



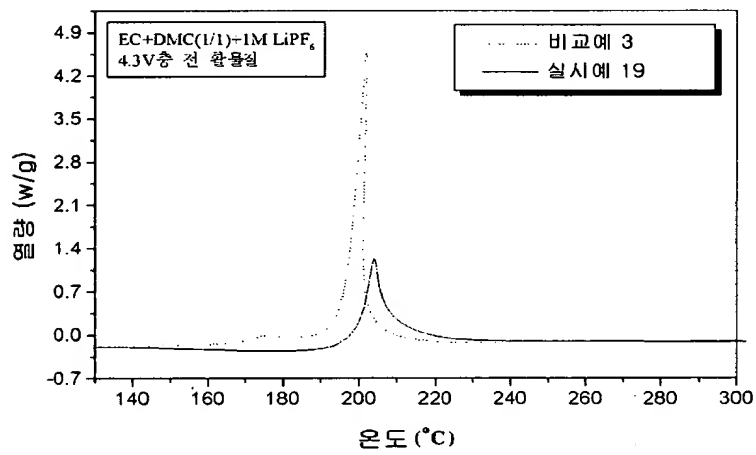
【도 9】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

